# LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

## LE RADIUM

### THERMOÈLASTICIMÈTRE ET HYSTÉRÉSIGRAPHE DE TORSION A ENREGISTREMENT PHOTOGRAPHIQUE

Appareils pour l'étude thermomécanique des métaux

Par PIERRE CHEVENARD.

Sommaire. — Ces deux appareils ont été construits et mis en service au laboratoire de la Société de Commentry-Fourchambault et Decazeville, à Imphy. Un double but était visé: rendre plus faciles, plus rapides et plus précis l'essai thermoélastique des alliages et le contrôle de l'élinvar; mieux connaître les lois de la déformation des métaux, à froid et au delà du seuil des phénomènes visqueux.

Le thermoélasticimètre enregistre un diagramme qui fait saisir d'un coup d'œil l'allure de la courbe « module-température » et fournit les données nécessaires au calcul du coefficient thermoélastique; l'hystérésigraphe permet d'étudier les relations entre le frottement interne, la relaxation visqueuse et la réactivité des métaux.

#### I. — THERMOÉLASTICIMÈTRE ENREGISTREUR.

Étant donné les avantages bien connus des appareils enregistreurs dans les laboratoires de science pure comme dans les laboratoires industriels, le problème posé était de tracer directement, sur une plaque sensible, un diagramme représentant le module élastique d'un métal en fonction de la température.

1. Choix de la méthode. Principe de l'appareil. — On doit à Ch.-Eug. Guye la première étude thermoélastique d'un ferronickel dans un large intervalle de température (¹). Il a utilisé un pendule de Coulomb équipé pour maintenir le fil de suspension à une température uniforme et constante. A toute température  $\theta$ , le module de torsion  $\mu$  est réciproque au carré de la période :  $\frac{\mu_0}{\mu_0} = \left(\frac{T_0}{T_0}\right)^2$ . Les oscillations étant isochrones, il suffit d'en compter un grand nombre pour obtenir une mesure très précise du rapport  $\frac{\mu_0}{T_0}$ .

Le module  $\mu$  donné par cette méthode est la pente moyenne d'un petit cycle « couple-torsion »;

(¹) C.-E. Guye et H. Woelfle, Étude sur les variations du deuxième module d'élasticité de l'invar (Extrait des Archives des sciences physiques et naturelles, Genève : juillet-août 1907).

et cette pente caractérise bien l'élasticité du métal quand le cycle diffère peu d'une droite parcourue réversiblement. Tel est le cas pour les alliages sidérurgiques aux températures basses et moyennes. Mais il n'en est plus de même aux températures élevées, où l'hystérésis mécanique est notable. La pente moyenne du cycle n'est plus fonction seulement de l'élasticité vraie; elle dépend en particulier, comme on le verra plus loin, de la vitesse de description.

La méthode du pendule fournit une mesure facile de l'hystérésis mécanique d'après l'amortissement des oscillations : à toute température  $\theta$ , on obtient un décrément  $\delta$ . La rapide ascension de la courbe  $(\hat{\sigma}, \theta)$  indique la plus haute température au-dessous de laquelle le métal peut être assimilé à un solide parfaitement élastique. Cette frontière est précieuse à connaître pour les applications.

Mais, à côté de cet avantage et d'une haute sensibilité, la méthode du pendule de Coulomb offre de sérieux inconvénients pratiques : elle est lente, laborieuse et se prête mal à l'enregistrement direct du module en fonction de la température. Les dispositifs capables de traduire la période ou la fréquence d'un oscillateur mécanique par une élongation, susceptible d'être composée avec la déviation d'un pyromètre pour donner un diagramme,

sont peu précis. Tous sont exposés à la dérive au cours des 5 ou 6 h que dure l'expérience.

Une méthode statique est a priori plus séduisante. Puisque la flèche élastique d'un ressort est en raison inverse du module, il peut sembler suffisant d'enregistrer cette flèche en fonction de la température, la charge demeurant constante. Un tel problème serait facile à résoudre par les procédés de la dilatométrie. Mais une technique aussi simple est inapplicable.

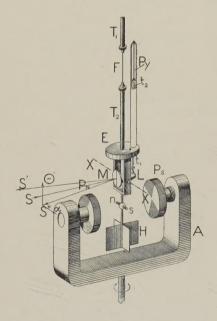


Fig. 1. - Schéma du thermoélasticimètre enregistreur.

En effet, la variation de la flèche serait la somme de trois termes : l'effet thermoélastique à mesurer, une déformation d'origine visqueuse et une déformation spontanée due à la relaxation des contraintes mécaniques internes. Ainsi, M. Bonzel a montré qu'un fil se tord habituellement quand on le chauffe au sortir de la filière (²). Les deux derniers effets sont parfois assez intenses pour masquer entièrement le premier.

Il est heureusement facile de les éliminer. Au lieu d'une charge constante, le ressort-échantillon supporte une charge oscillant entre deux valeurs égales et de signes contraires : la différence des flèches enregistrées représente uniquement l'effet thermo-élastique. Appliqué à l'étude du module de torsion, ce principe conduit à une méthode d'essai, du type dynamique comme celle du pendule, mais plus aisée à mettre en œuvre. Un fil chauffé lentement supporte un couple sinusoïdal d'amplitude constante; et l'appareil enregistre l'angle maximum de torsion

en fonction de la température  $\theta$  : cet angle varie en raison inverse du module  $\mu$ .

Avec cette technique, le module  $\mu$  est la pente de la droite qui, dans le cycle « couple-torsion », joint les points de plus forte élongation. Il se confond évidemment avec le module mesuré par le pendule de Coulomb à l'intérieur du domaine de température où l'hystérésis mécanique est négligeable. Comme on le verra, une singularité très apparente de la courbe enregistrée marque la frontière de ce domaine, avec autant de netteté que la croissance accélérée du décrément.

2. Description du thermoélasticimètre (fig. 1 et 2). — Le fil-échantillon F (0,1 mm de diamètre et 2 cm de longueur) est suspendu, suivant l'axe

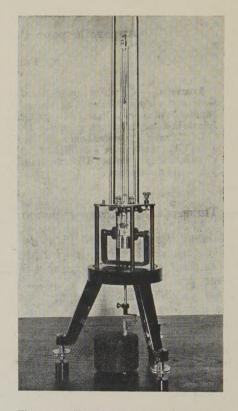


Fig. 2. — Vue du thermoélasticimètre.

d'un four électrique à résistance, en une région où la température est uniforme à quelques dixièmes de degré près. Il supporte un équipage très léger E, muni d'un miroir concave M et d'un très petit aimant ns au nickel-aluminium. Le couple sinusoïdal est créé par l'action sur ns d'un aimant A, qui tourne autour d'un axe vertical par le jeu d'un petit moteur d'horlogerie. Le mouvement de l'équipage est rendu apériodique par un amortisseur H à palettes immergées dans l'huile. On règle la valeur du couple en ajustant la distance des pièces polaires  $P_N$  et  $P_S$ .

<sup>(2)</sup> M. Bonzel, Sur les déformations qui accompagnent les traitements thermiques des produits écrouis (Revue de Métallurgie, 1937, t. XXXIV, p. 372).

En même temps qu'il repère la torsion du fil F, le miroir M s'incline autour de l'axe horizontal XX' selon les changements de la température  $\theta$ , car le levier L obéit à la dilatation du fil pyrométrique Py. Ce fil, en alliage «pyros» au nickel-chrome-tungstène. est tendu tout près du fil F. Leurs dimensions étant égales et leurs capacités calorifiques presque identiques, les deux fils prennent la même température à moins d'un degré près, quand la chauffe s'effectue à l'allure normale de 100 degrés à l'heure environ.

Du double mouvement ainsi communiqué au miroir résulte le tracé d'une sorte de sinusoïde, à ondes rapprochées, dont les sommets seuls s'inscrivent nettement sur le cliché. Les deux courbes lieux de ces sommets se rapprochent ou s'écartent quand la température s'élève, selon que le module du fil étudié croît ou décroît.

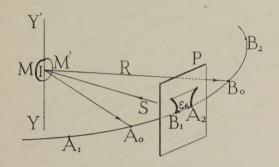


Fig. 3. — Schéma montrant l'inscription des deux courbes  $B_1$ ,  $A_2$ sur la plaque sensible P.

En réalité, pour augmenter la sensibilité, on a muni l'équipage de deux miroirs — plus exactement de deux demi-miroirs — décalés entre eux d'un petit angle tel que les deux courbes extrêmes A2, B<sub>1</sub> (fig. 3) se placent près l'une de l'autre sur la plaque P. A la température  $\theta$ , l'amplitude  $\alpha_{\theta}$  est la somme de l'arc εθ lu sur le cliché et d'un arc constant A proportionnel à l'angle des miroirs.

3. Élaboration des diagrammes. — A partir d'un diagramme enregistré (fig. 4), il est aisé de construire la courbe thermoélastique (fig. 5) qui représente, en fonction de la température  $\theta$ , le rapport  $\frac{\mu_0}{\mu_0}$ . On a, en effet :  $\frac{\mu_0}{\mu_0} = \frac{A + \varepsilon_0}{A + \varepsilon_0}.$ 

$$\frac{\mu_0}{\mu_0} = \frac{A + \varepsilon_0}{A + \varepsilon_0}$$

Il est non moins facile de calculer le coefficient thermoélastique vrai  $\gamma = \frac{1}{\mu_0} \frac{\mathrm{d}\mu}{\mathrm{d}\theta} \, (^3)$ . Soient  $\alpha$  et x les

(3) Il est question ici du coefficient thermoélastique brut, c'est-à-dire non corrigé des effets de la dilatation thermique sur les dimensions de l'échantillon. Ce coefficient brut est le seul qui intervienne dans les applications.

cordonnées de la courbe photographique : a est l'arc  $A + \varepsilon$  et x une fonction connue de la température.

$$\gamma = \frac{1}{\mu_0} \frac{\mathrm{d}\mu}{\mathrm{d}\theta} = -\frac{A + \varepsilon_0}{(A + \varepsilon)^2} \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}\theta} = -\frac{A + \varepsilon_0}{(A + \varepsilon)^2} \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}x} \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\theta}$$

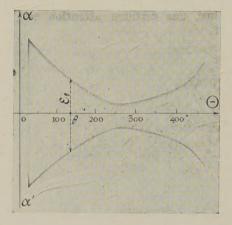


Fig. 4. — Diagramme enregistré par le thermoélasticimètre avec un fil d'invar recuit à 475° au sortir de la filière.

La dérivée  $\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\theta}$  est connue d'après le tarage du pyromètre à dilatation; la courbe enregistrée, bien que

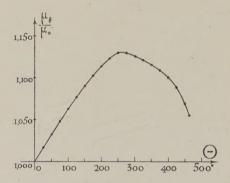


Fig. 5. — Courbe thermoélastique  $\frac{\mu_{\theta}}{\mu_{\theta}}$  de l'invar recuit à 475°, restituée à partir du diagramme de la figure 4.

formée de points distincts, est assez nette pour permettre la détermination graphique précise de la dérivée  $\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}x}$ .

En pratique, il est rarement nécessaire d'élaborer d'une façon aussi complète le diagramme thermoélastique enregistré. La courbe photographique a, dans son ensemble, l'allure de la courbe restituée. Par exemple, les deux figures 4 et 5, relatives à l'invar, montrent les mêmes particularités remarquables : croissance thermique du module au-dessous de 250°, c'est-à-dire dans le domaine de l'état ferromagnétique : maximum du rapport  $\frac{\mu_0}{\mu_0}$  à l'approche du point de Curie; chute accélérée au delà de  $400^{\circ}$ , coïncidant avec l'accroissement de l'hystérésis mécanique.

Cette allure d'ensemble peut bien échapper à l'observation dans le cas d'une forte dérive du zéro : ainsi, une certaine attention est nécessaire

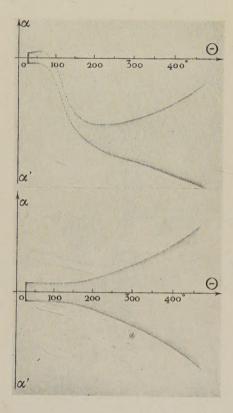


Fig. 6. — Diagrammes enregistrés avec un fil d'élinvar. En haut: tel qu'il sort de la filière; en bas: après un recuit de 2 h à 475°.

pour reconnaître un élinvar d'après le premier diagramme de la figure 6. Mais la dérive n'affecte guère que la courbe de première chauffe d'un fil écroui, et il est aisé de la faire disparaître par un recuit approprié. Dans le deuxième diagramme de la figure 6, le parallélisme des deux courbes au voisinage de l'origine montre à l'évidence un coefficient thermoélastique quasi nul entre 25° et 125°. L'appareil atteint donc l'un des buts visés, qui est de simplifier le contrôle des alliages du type élinvar.

Quant à la construction des courbes dérivées, elle apporte l'avantage bien connu d'accroître notablement le pouvoir de résolution des courbes enregistrées. Des singularités faibles (fig. 8) et même très peu apparentes (fig. 10) des courbes primitives ressortent clairement des courbes dérivées. Grâce à l'enregistrement, la thermoélasticimétrie peut désor-

mais prendre rang parmi les méthodes d'analyse physicothermique des alliages.

4. Applications du thermoélasticimètre. — a. Anomalie thermoélastique du nickel au point de Curie. — La transformation du nickel et des solutions solides riches en nickel s'accompagne-t-elle d'une anomalie thermoélastique? L'existence en est très vraisemblable, mais elle n'a jamais été constatée avec certitude.

Le point de Curie du nickel dépasse en effet de 100 degrés la température de rapide croissance du frottement interne. Aux difficultés d'interpréter les résultats, alors que les cycles « couple-torsion » sont devenus fortement irréversibles, s'en ajoute une d'ordre expérimental quand le métal est étudié au pendule de Coulomb: les oscillations étant rapidement amorties, on n'en peut compter qu'un petit nombre, et la mesure de la période est peu précise. La disposition des points expérimentaux sur le diagramme « module-température » construit à partir d'observations discontinues n'accuse pas un changement de direction net à l'aplomb du point de Curie.

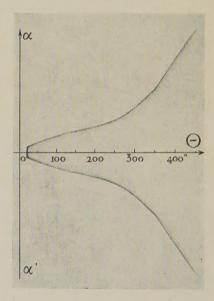


Fig. 7. — Diagramme enregistré avec un fil de nickel recuit pendant 1 h. à 800°.

Il y a 25 ans, j'avais tenté de surmonter la difficulté en incorporant au nickel un peu de chrome, de manière à faire baisser le point de Curie et à relever la température de rapide ascension du décrément. Mais le chrome amoindrit, en même temps, toutes les anomalies physicothermiques liées à la transformation magnétique du nickel : faute d'une méthode assez sensible, l'anomalie thermoélastique recherchée n'avait pu être mise en évidence.

Elle apparaît avec certitude sur les diagrammes

enregistrés par le thermoélasticimètre. Celui du nickel (fig. 7) montre un coude bien net à 365°, point de Curie de l'échantillon étudié. L'alliage nickel-chrome à 2,35 pour 100 Cr (fig. 8) présente

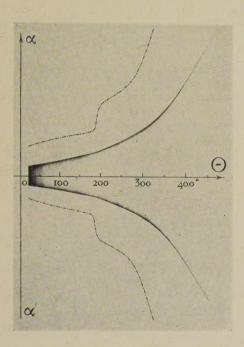


Fig. 8. — Diagramme enregistré avec un fil d'alliage nickelchrome à 2,35 pour 100 Cr, recuit pendant 1 h à 800°. Les courbes dérivées sont tracées en traits et points.

une singularité analogue, rendue très apparente par le tracé de la courbe dérivée : le point d'inflexion de celle-ci coïncide exactement avec le point de Curie mesuré au thermomagnétomètre. La courbe du coefficient thermoélastique (fig. 9) accuse une anomalie thermoélastique positive : on lui attribuera ce signe parce que r's'accroît brusquement, en valeur absolue, lorsque la température franchit le point de transformation magnétique.

b. Anomalie thermoélastique de la cémentite. — Comme toutes les substances ferromagnétiques, la cémentite Fe³C possède une anomalie de dilatation liée à la transformation magnétique. Cette anomalie négative et de forte amplitude, est très analogue à celle des ferronickels du groupe de l'invar. Comme ces derniers alliages ont aussi une forte anomalie thermoélastique positive, on pouvait prévoir une semblable singularité dans la cémentite et dans les agrégats « fer-cémentite ».

Des expériences faites en 1917 au pendule de Coulomb ont bien montré l'anomalie escomptée. Mais le peu de sensibilité de la méthode expérimentale n'avait pas permis d'analyser le détail du phénomène ; le thermoélasticimètre en fournit le moyen.

Le diagramme de la figure 10 et les courbes  $\frac{\mu_0}{\mu_0}$  et  $\gamma$  de la figure 11 concernent un acier à 1,18 pour 100 Cr

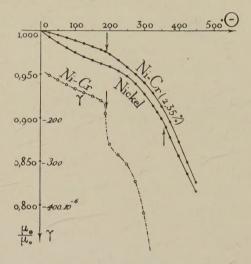


Fig. 9. — Courbes thermoélastiques du nickel recuit à 800° et de l'alliage nickel-chrome à 2,35 pour 100 Cr recuit à 800°.

Les flèches repèrent les points de Curie déterminés au thermomagnétomètre. La courbe en traits et points représente le coefficient thermoélastique y de l'alliage nickel-chrome.

recuit à 750°. A 210°, point de Curie de Fe³C, on voit un maximum aigu du coefficient thermoélas-

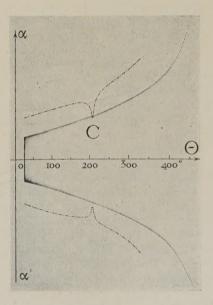


Fig. 10. — Diagramme thermoélastique d'un fil d'acier au carbone à 1,18 pour 100 C, recuit pendant 1 h à 750°. Les courbes dérivées sont tracées en traits et points.

tique γ, exactement symétrique du minimum de la dilatabilité. Les agrégats « fer-cémentite » possèdent

donc une anomalie thermoélastique positive, tout comme les ferronickels du groupe de l'invar.

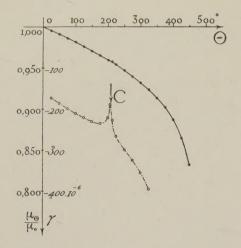


Fig. 11. — Courbe thermoélastique d'un acier à 1,18 pour 100 recuit à 750°, restitué à partir du diagramme de la figure 10. En traits et points : courbe du coefficient thermoélastique.

La flèche repère le point de Curie C de la cémentite.

c. Étude systématique d'un alliage du type élinvar. — L'élinvar primitif de Ch.-Ed. Guillaume a été perfectionné par l'incorporation d'éléments : aluminium, titane, glucinium, qui le rendent apte au durcissement structural. Les nouveaux alliages sont formés à leur état stable à froid d'un agrégat de deux constituants, qui se dissolvent l'un dans l'autre quand on fait croître la température. Le traitement durcissant (calqué sur la trempe structurale de l'alliage léger duralumin) consiste à chauffer l'alliage au point de l'amener à l'état de solution solide, à stéréotyper cet état par une hypertrempe, puis à restituer partiellement l'agrégat stable à froid par un revenu.

Dans la fabrication des spiraux, le revenu se confond avec la chauffe de fixage des rubans enroulés dans un barillet. Comme l'hypertrempe et le revenu affectent considérablement l'anomalie d'élasticité, la composition de l'alliage et le traitement doivent être tels que le revenu réalise, à la fois, le fixage de la forme, l'ajustement du coefficient thermo-élastique, le durcissement et la stabilité physico-chimique du métal. On saisit la délicatesse d'une telle fabrication, la nécessité d'en contrôler tous les détails et l'intérêt de simplifier la technique du contrôle. L'exemple suivant fera ressortir les avantages du thermoélasticimètre.

Des fils d'un alliage fer-nickel-chrome, additionné d'aluminium et de titane, ont été hypertrempés à 1000°, tréfilés de 0,25 à 0,10 mm sans recuit intermédiaire, et ils ont subi un revenu de 1 h à des températures échelonnées de 400° à 750°.

Puis ils ont été essayés au thermoélasticimètre. La figure 12 (à gauche) groupe les courbes  $\frac{\mu_0}{\mu_0}$  restituées à partir des diagrammes enregistrés. Le réseau d'isothermes dessiné à droite de la même figure montre l'influence de la température de revenu  $\theta_r$  sur le coefficient thermoélastique vrai à 50°,  $100^{\circ}$ , ...,  $300^{\circ}$ .

Pour acquérir à température ordinaire les propriétés de l'élinvar, l'alliage doit subir le revenu dans un étroit domaine de température autour du minimum des courbes γ. L'étroitesse de ce minimum, dont l'abscisse varie selon la composition de l'alliage, prouve la nécessité de préciser pour chacune des coulées les conditions du traitement le plus favorable.

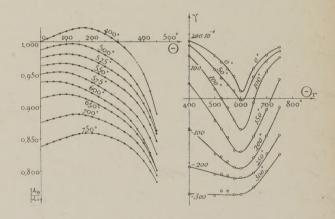


Fig. 12. — Influence de la température  $\theta_r$  de revenu, après hypertrempe et tréfilage, sur la variation thermique du module  $\frac{\mu_0}{\mu_0}$  et sur le coefficient thermoélastique  $\gamma$  d'un alliage du type élinvar apte au durcissement structural.

d. Influence de la vitesse de déformation sur la pente moyenne des cycles « couple-torsion » des métaux à l'état visqueux. — A partir d'une certaine température, variable selon le métal et son état physicochimique, la courbe  $\frac{\mu_0}{\mu_0}$  s'incurve vers le bas et ce changement de direction marque le début d'une baisse accélérée du module. Le seuil du phénomène est à température d'autant plus basse que la déformation est plus lente (fig. 13), fait qui relie l'incurvation aux phénomènes visqueux. Les résultats sont évidemment les mêmes que le métal soit étudié au thermoélasticimètre ou au pendule de Coulomb; mais cette dernière méthode montre la correspondance entre l'incurvation de la courbe  $\frac{\mu_0}{\mu_0}$  et la rapide croissance du décrément  $\delta$  (fig. schém. 14). Il est maintenant bien établique la forte hystérésis

Il est maintenant bien établi que la forte hystérésis mécanique des métaux à température élevée ne tient pas à l'exagération des phénomènes de frottement solide, mais à l'intervention des phénomènes de fluage. Si la technique d'essai impose la défor-

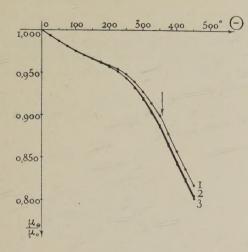


Fig. 13. — Influence de la période T des cycles « coupletorsion » sur la courbe thermoélastique du nickel recuit à 800°.

Courbe 1, période  $T=30\,\mathrm{sec}$ ; courbe 2, période  $T=51\,\mathrm{sec}$ ; courbe 3, période  $T=102\,\mathrm{sec}$ .

mation, comme dans la méthode du pendule de Coulomb, le couple croît moins vite que proportion-

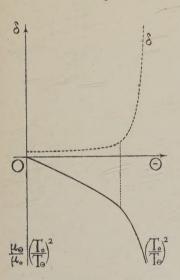


Fig. 14. — Correspondance entre le seuil de l'incurvation vers le bas de la courbe  $\frac{\mu_0}{\mu_0}$ , déterminée par le pendule de Coulomb, et le point de rapide ascension du décrément  $\delta$ .

nellement à la torsion, car il se relâche partiellement en même temps qu'il se crée. Si le couple est imposé, comme dans le thermoélasticimètre, une déformation visqueuse s'ajoute à la déformation purement élastique. Dans les deux cas, le cycle « coupletorsion » est irréversible. L'enflure augmente avec l'intensité des phénomènes visqueux, c'està-dire avec la température et avec le temps pendant lequel ils peuvent s'exercer : d'où la croissance du décrément avec la température et avec la période des cycles.

Mais par quel effet le module  $\mu_{\theta}$ , c'est-

à-dire la pente moyenne d'un petit cycle « coupletorsion », diminue-t-il au fur et à mesure que l'hystérésis mécanique augmente? Le pendule de Coulomb et le thermoélasticimètre établissent le fait sans donner le moyen de l'interpréter. Pour y parvenir, on doit renoncer aux méthodes expérimentales capables seulement de mesurer la pente moyenne d'un cycle. Il faut *enregistrer ce cycle* afin d'en analyser toutes les particularités : l'hystérésigraphe de torsion a été construit dans ce but.

#### II. — Hystérésigraphe de torsion.

1. Description de l'appareil. — Le fil étudié F (0,3 mm de diamètre, 10 mm de longueur) est tendu verticalement dans le four électrique Fo, qui le

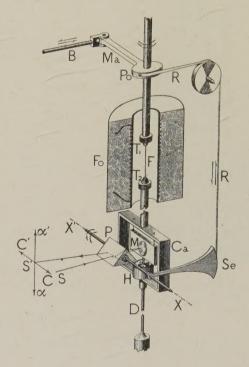


Fig. 15. - Schéma de l'hystérésigraphe de torsion.

maintient à température uniforme et constante (fig. 15 et 16). Le serre-fil  $T_4$  lui impose une torsion suivant une loi sinusoïdale du temps t:

$$\sin\alpha = \sin\alpha_0 \sin\frac{2\pi t}{T}.$$

Ce mouvement est créé par un excentrique mu par un petit moteur électrique à vitesse réglable; il est communiqué par la longue bielle B et par le maneton Ma. Le couple créé est transmis par le serre-fil T<sub>2</sub> au barreau-dynamomètre D et mesuré par la déviation du miroir M. De son côté, la déviation du serre-fil T<sub>1</sub> est communiquée, fortement réduite, au prisme à réflexion totale P articulé autour de l'axe XX'; l'organe de liaison est un mince ruban d'invar R accroché à la poulie Po et en secteur Se. Un étroit pinceau de lumière émané du point S

vient converger en S' sur une plaque sensible, après réflexion sur le prisme P et sur le miroir M :

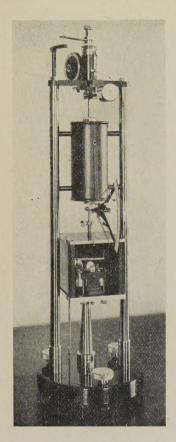


Fig. 16. — Vue de l'hystérésigraphe de torsion.

quand le moteur fonctionne, le pointimage S' décrit le cycle « couple-torsion ».

En réalité la déviation du prisme est proportionnelle à la seule déviation Bb du serre-fil T<sub>4</sub> (fig. 17); il faut en défalquer la déviation bb' de T2 pour obtenir la torsion a du fil F. Mais cette déviation bb' est proportionnelle au couple C, de telle sorte que le diagramme représente bien le cycle « couple-torsion » à condition de mesurer a à partir de l'axe OC'. Par construction, OC' a été réglé perpendiculaire à Oa afin d'éviter l'incommodité des axes obliques.

Quelques précautions que l'on prenne aux montages, la torsion du barreau-dynamo-

mètre est toujours accompagnée d'une légère flexion. Pour en neutraliser les effets, le miroir M est

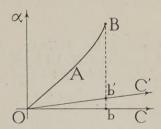
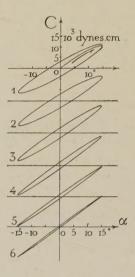


Fig. 17. — Schéma montrant la nécessité d'incliner légèrement par rapport à l'horizon l'axe XX' du prisme P (fig. 15), afin d'obtenir l'axe des couples OC' normal à l'axe de torsion  $O\alpha$ .

suspendu par deux fils flexibles à l'intérieur d'un cadre Ca, les oscillations, étant étouffées par un amortisseur à huile H. Les courbes enregistrées (fig. 18) sont exemptes de sinuosités parasites pour les périodes T utilisées, qui varient de 1 à 600 sec,

2. Influence de la vitesse de parcours sur la forme des cycles « couple-torsion » d'un métal à l'état visqueux. — Les six courbes groupées dans la figure 18 concernent un fil de nickel Wiggin, recuit pendant 8 h à  $400^{\circ}$  au sortir de la filière, étudié dans l'hystérésigraphe à la température de  $400^{\circ}$ . L'amplitude  $\alpha_0$  de la torsion atteint  $\pm$  15° d'arc; la période T a pour valeurs successives 180, 60, 30, 3 et 1,09 sec.

Aux courtes périodes (courbes 5 et 6), le cycle prend la forme à sommets pointus observée à froid.



Mais la forme arrondie des cycles parcourus lentement prouve que le couple, en même temps qu'il se crée, se relâche en partie par l'effet de la viscosité. A ses deux extrémités, un tel cycle admet une tangente verticale, puisque le couple décroît tandis que l'angle  $\alpha$  s'immobilise un instant. Cet effet n'a pas le temps de se produire aux courtes périodes. L'aire du cycle, qui mesure l'énergie dissipée par le frottement intérieur, augmente avec la période T conformément aux prévisions.

En même temps, on voit le cycle se coucher de plus en plus sur l'axe des torsions : ainsi se trouvent confirmées les conclusions tirées de l'observation

des courbes  $\frac{\mu_0}{\mu_0}$  au delà de l'incurvation : cette diminution de la pente moyenne, au fur et à mesure que l'hystérésis mécanique augmente, est réellement un gros phénomène, puisqu'un simple coup d'œil sur les cycles de la figure 18 suffit à le constater. On voit également diminuer la pente du cycle aux points où le couple s'annule. Ce résultat très apparent prouve que la vitesse de relaxation est bien loin d'être

une fonction uniforme du couple : l'élaboration des cycles enregistrés va donner sur ce point des précisions quantitatives.

3. Élaboration des cycles enregistrés. Détermination des vitesses de relaxation. — Si le métal étudié était parfaitement élastique, un cycle

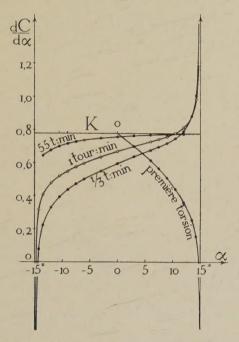
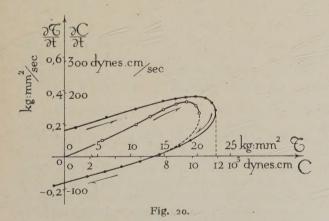


Fig. 19. — Courbes dérivées obtenues par élaboration graphique des cycles 1, 2, 3 et 6 de la figure 18.

« couple-torsion » se réduirait à une droite de coefficient angulaire  $K=\frac{C}{\alpha}=\mu\,\frac{l}{l},\;\;\mu$  étant le module



de Coulomb, *l* la longueur du fil et I le moment d'inertie polaire de la section droite. Mais à 400°, le nickel est à la fois *élaslique et visqueux*: aussi la courbe de première torsion (courbe 1, fig. 18)

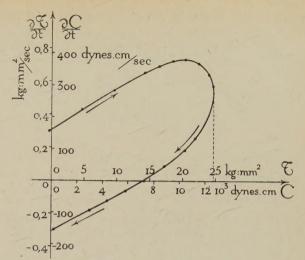


Fig. 21.

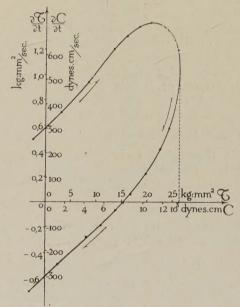


Fig. 22.

Fig. 20, 21 et 22. — Variation de la vitesse de relaxation visqueuse en fonction du couple C ou de la contrainte au cisaillement ©.

Numéro de la figure Numéro correspondant du cycle enregistré	20	21	22
(fig. 18)	1 et 2	3	4
Période T: sec	180	60	20

dont le coefficient angulaire à l'origine est K, se détache-t-elle peu à peu de sa tangente initiale. Connaissant la pente vraie  $\frac{dC}{d\alpha}$  en tout point du cycle, en peut en déduire le vitesse de relevation  $\frac{dC}{d\alpha}$  de

on peut en déduire la vitesse de relaxation  $\frac{\partial C}{\partial t}$  du couple C.

En effet, pendant l'intervalle de temps dt, alors

que la torsion varie de  $\mathrm{d}\alpha$ , l'accroissement  $\mathrm{d}C$  du couple est la somme d'un terme élastique  $K\,\mathrm{d}\alpha$  et d'un terme représentant la relation visqueuse  $\frac{\partial C}{\partial t}\,\mathrm{d}t$ :

$$\mathrm{d}C = K\,\mathrm{d}\alpha + \frac{\partial C}{\partial t}\,\mathrm{d}t.$$
 D'où 
$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}\alpha} - K\right).$$

La dérivée  $\frac{d\alpha}{dt}$  est facile à calculer d'après les dimensions du mécanisme et la durée de la période T.  $\frac{dC}{d\alpha}$  est obtenue par dérivation graphique des courbes enregistrées, opération précise en raison de la vigueur des tracés; les résultats de cette élaboration pour les cycles 1, 2, 3 et 6 sont portés sur le diagramme de la figure 19. Quant au coefficient K, il représente, soit le coefficient angulaire à l'origine de la courbe de première torsion, soit la pente à la détorsion d'un cycle à sommets pointus décrit assez vite pour être insensible à la relaxation visqueuse. En fait, comme le montre la figure 19, les valeurs de K déduites des cycles 1 et 6 coïncident

avec une excellente approximation. Les figures 20, 21, 22 représentent les résultats de ce calcul pour les cycles 1, 2, 3 et 4 dont les périodes respectives sont 180, 60 et 20 sec. Elles montrent comment varie la vitesse de relaxation  $\frac{\partial C}{\partial t}$  en fonction du couple C exprimé en dynes/cm. On a porté aussi sur les mêmes axes de cordonnées la contrainte au cisaillement  $\mathcal E$  des fibres extérieures du fil et la vitesse  $\frac{\partial \mathcal E}{\partial t}$ . Selon l'usage,  $\mathcal E$  est exprimé en kg/mm² (4).

Un des faits les plus apparents mis en évidence par ces diagrammes est la variation fortement irréversible de la vitesse  $\frac{\partial C}{\partial t}$  ou  $\frac{\partial \mathcal{C}}{\partial t}$  en fonction du couple C ou de la contraite  $\mathcal{E}$ : cette vitesse dépend non seulement de la valeur actuelle du couple C ou de la contrainte  $\mathcal{E}$ , mais de toutes les valeurs antérieures.

4. Influence de la vitesse de parcours des cycles sur la vitesse de relaxation visqueuse. Intervention de la réactivité. — Les trois diagrammes des figures 20, 21 et 22 ont une allure semblable, mais des ordonnées très inégales pour

(4) L'échelle des contraintes &, portée sur l'axe des abscisses à côté de l'échelle des couples C, est calculée d'après les formules de la résistance des matériaux. Dans le cas où le métal est à la fois élastique et visqueux, elle indique une valeur trop élevée pour la fatigue au cisaillement des fibres périphériques, puisque la répartition des contraintes dans la section du fil n'est pas ce qu'elle serait si le métal était parfaitement élastique. Néanmoins, il a paru avantageux de porter cette échelle afin de donner aux mécaniciens, avec les unités qui leur sont familières, une valeur approchée des contraintes imposées au métal au cours des expériences décrites.

une même valeur du couple C ou de la contrainte  $\mathcal{E}$ . Plus courte est la période, en d'autres termes plus rapide est le parcours des cycles, plus grande est la vitesse instantanée de relaxation  $\frac{\partial C}{\partial t}$  ou  $\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t}$ . Un tel résultat est bien en harmonie avec l'allure connue des diagrammes de fluage sous charge constante : aussitôt après la mise en charge, la courbe « déformation-temps » tourne sa concavité vers le bas, accusant ainsi une baisse rapide de la vitesse de fluage.

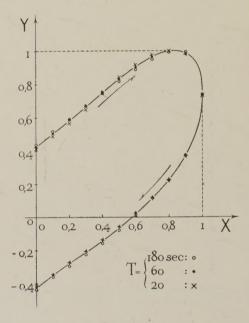


Fig. 23. — Courbes réduites construites à partir des courbes des figures 20, 21 et 22, en rapportant pour chacune les valeurs du couple à la plus grande d'entre elles et les valeurs de la vitesse de relaxation à la plus grande d'entre elles.

La parenté d'allure de ces trois diagrammes engage à rechercher une relation quantitative entre leurs coordonnées respectives. Si, pour chacun d'eux, on rapporte toutes les abscisses C à la plus grande d'entre elles Cm et toutes les ordonnées  $\frac{\partial C}{\partial t}$  à la plus grande d'entre elles  $\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_m$ , les courbes réduites ainsi obtenues se superposent avec une bonne approximation (fig. 23). Cette coïncidence est fort intéressante. En particulier, il est curieux que le point du cycle où la vitesse de relaxation s'annule, c'est-à-dire où la pente a la valeur K de l'élasticité parfaite, correspond à une même fraction — 0,6 environ — de la plus forte contrainte C ou  $\mathfrak T$ .

De nouvelles recherches sont nécessaires pour vérifier entre quelles limites de contraintes et de températures les courbes réduites demeurent super-

posables. Mais, dès maintenant, il est possible d'interpréter comme une manifestation de la réactivité l'incurvation des courbes  $\frac{\mu_0}{\mu_0}$ , c'est-à-dire la tendance du cycle « couple-torsion » à se coucher sur l'axe Oa

à mesure que l'enflure augmente.

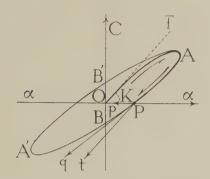


Fig. 24. — Schéma illustrant l'intervention de la réactivité.

Soit OABA'B'A (fig. 24) un cycle semblable au cycle 1 de la figure 18, et supposons le point figuratif parvenu en P après avoir suivi le trajet OAP. Une partie de la déformation OP est définitivement acquise. Mais une autre est subparmanente, c'està-dire tend à se détruire spontanément : si le fil était libéré du mécanisme, il se détordrait sous couple nul (trajet Pp).

Quand, par le jeu de l'hystérésigraphe, le point figuratif P décrit le tronçon PB du cycle, la détorsion de réactivité ne permet pas au couple de croître aussi vite que si le métal était en équilibre mécanique interne. La pente au point P va donc apparaître inférieure à K: d'où l'angle formé par la tangente Pq par rapport à la droite Pt parallèle à OT. Cet angle croît évidemment avec l'intensité de la réactivité, c'est-à-dire avec la température, à partir du seuil des phénomènes visqueux. Il est, d'autre part, d'autant plus grand que cette réactivité a plus le temps d'exercer son effet, c'est-à-dire que la vitesse de parcours du cycle est plus faible.

5. Hystérésigraphe de démonstration. — Les phénomènes complexes qui interviennent dans la déformation mécanique des métaux sont encore loin d'être élucidés, et les résultats acquis sont encore peu connus. Dans le monde des métallurgistes et des constructeurs, une limite élastique, en deçà de laquelle le métal serait doué d'élasticité parfaite, est encore considérée par beaucoup comme une réalité physique, et non comme un paramètre conventionnel commode pour classer les métaux de construction.

Parce que la théorie de la résistance des matériaux, fondée sur le schème du solide parfaitement élastique, suffit à calculer un très grand nombre d'ouvrages, quelques-uns attribuent à ce schème une existence

vraie. L'étude des phénomènes visqueux, imposée par la hausse continue des températures de régime dans les machines thermiques, est abordée depuis peu dans les laboratoires industriels; malgré de trop fréquentes ruptures de fatigue, le frottement interne, la réactivité apparaissent encore à quelquesuns comme de petits phénomènes, intéressants pour le physicien, mais négligeables pour l'ingénieur.

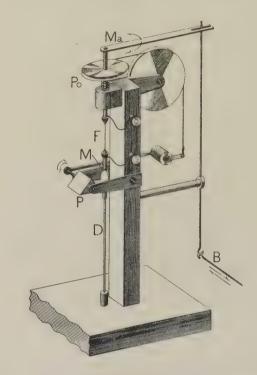


Schéma de l'hystérésigraphe de démonstration.

Il y a donc avantage à divulguer les résultats acquis dans leur étude, soit pour en hâter l'application, soit pour provoquer de nouvelles recherches. On peut même désirer voir les notions de mécanique physique pénétrer dans l'enseignement secondaire : ne remplaceraient-elles pas avec avantage d'autres notions dont la valeur éducative n'est pas supérieure et dont la valeur pratique est sûrement moindre? D'où l'intérêt des appareils de démons-

L'hystérésigraphe simplifié, représenté par le schéma de la figure 25 et la photographie de la figure 26, permet de montrer à tout un auditoire l'influence de la température et de la vitesse de parcours sur la forme des cycles « couple-torsion ». Il comprend les mêmes organes que l'appareil d'étude (désignés par les mêmes lettres, voir fig. 15) à l'exception du four, du cadre à suspendre le miroir et de l'amortisseur. Le fil F est chauffé par effet Joule, le courant étant amené par deux rubans très souples: il est protégé contre les courants d'air par un tube de verre non représenté sur le schéma. Les éléments utilisés sont un prisme de longue-vue,

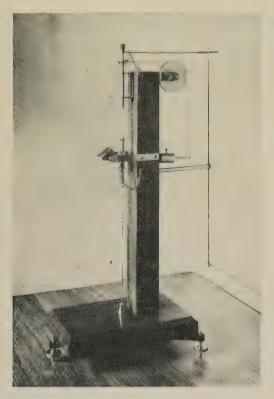


Fig. 26. - Vue deel'hystérésigraphe de démonstration.

un miroir de galvanomètre, un support de bois, des fils et des tringles d'acier, des poulies empruntées à

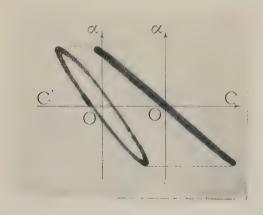


Fig. 27. — Photographie du trajet suivi par la tache lumineuse projetée sur un écran par l'hystérésigraphe de démonstration. Nickel chauffé au-dessus du point de Curie. A gauche: cycle décrit en 3 min; à droite: cycle décrit en 2 sec.

des jouets d'enfant, quelques pièces simples d'ajustage et de tour en acier doux, en laiton ou en duralumin. Un mécanicien quelque peu habile peut construire un tel appareil en deux jours, au prix d'une

dépense insignifiante.

Il est commode, pour imposer la torsion du fil, de disposer d'un petit moteur électrique à vitesse réglable; mais on peut se contenter d'un touret mû à la main. Un faisceau lumineux émané d'un projecteur ordinaire vient, après réflexion sur le prisme P et sur le miroir M, former une tache lumineuse sur un écran à projection ou sur un tableau noir. Le démonstrateur en suit le trajet au fusain ou à la craie; on peut également le photographier avec un appareil ordinaire.

On voit dans la figure 27 deux cycles ainsi enregistrés. Ils concernent un fil en nickel chauffé à une température supérieure de quelques degrés au point de Curie, résultat contrôlé simplement au moyen d'un petit aimant. Le changement d'aspect des cycles selon que le parcours est lent ou rapide

ressort avec évidence.

#### Conclusions.

Au fur et à mesure que la température s'élève, un métal passe du type à frottement solide au type visqueux (H. Bouasse). Ce passage s'opère par transition continue. La déformation visqueuse, le plus souvent insensible à froid pour les aciers et les alliages de construction, subit une croissance thermique accélérée, et tend à devenir prépondérante par rapport à la déformation élastique et la déformation à frottement solide qui subsistent à toute température. Le seuil des phénomènes visqueux apparaît à température plus ou moins élevée suivant la sensibilité des procédés de mesure : il est révélé avec délicatesse par la rapide croissance du frottement interne et par l'incurvation vers le bas de la courbe thermoélastique.

Ce seuil se déplace en même temps que la vitesse de déformation varie. Pour une même température, à l'intérieur d'un certain domaine, un métal peut apparaître du type à frottement solide aux sollicitations vives et du type visqueux aux sollicitations lentes : on peut alors le comparer grossièrement à la poix de cordonnier, qui cède sous l'effort soutenu de la main, mais se brise sans déformation sous le choc d'un marteau.

Une fois franchi le seuil des phénomènes visqueux, un cycle « couple-torsion » embrasse une aire d'autant plus grande, c'est-à-dire traduit une dissipation d'énergie d'autant plus forte que la vitesse de parcours est plus faible. Ce résultat connu depuis longtemps, par les mesures au pendule de Coulomb en particulier, se trouve confirmé par l'enregistrement direct des cycles à l'hystérésigraphe.

La pente moyenne d'un cycle, c'est-à-dire le module moyen, se montre d'autant plus faible que l'hystérésis est plus forte : d'où baisse du module quand on fait croître, soit la température, soit la période. Le pendule de Coulomb et le thermoélasticimètre permettent de constater le fait sans donner le moyen de l'interpréter. L'élaboration des diagragrammes « couple-torsion », tracés par l'hystérésigraphe, a permis de rattacher à la réactivité cette tendance des cycles à se coucher sur l'axe des torsions au fur et à mesure que leur enflure augmente.

On est encore bien loin de posséder une doctrine cohérente de la déformation mécanique des métaux aux températures élevées; et même une théorie simplifiée, propre à servir de base au calcul de machines, reste à édifier. Dans le cas de charges constantes ou lentement variables, on peut bien admettre le schème d'un solide doué d'élasticité et pourvu d'une vitesse de fluage indépendante du temps et fonction uniforme de la charge et de la température. Mais il n'en est plus de même quand

les efforts varient rapidement, puisque la vitesse de déformation visqueuse ou la vitesse de relaxation sont des fonctions fortement irréversibles de la charge.

Il reste donc à effectuer une tâche expérimentale considérable en faisant varier la charge, la température, la vitesse, la nature du métal, son état structural et physicochimique. Mes collaborateurs et moi espérons que les deux appareils décrits dans ce Mémoire, et dont le premier s'est révélé précieux pour le contrôle de l'élinvar, contribueront à faciliter ce travail d'investigations.

Nous serions heureux enfin que l'hystérésigraphe de démonstration aidât à répandre les notions de la mécanique physique des métaux, si intimement liée aux choses de la vie courante.

Manuscrit reçu le 4 mai 1942.

#### NOUVELLES RECHERCHES SUR L'HYDRATATION DES IONS

Par M. JEAN SWYNGEDAUW.

**Sommaire.** — L'auteur a indiqué précédemment une méthode qui permet la mesure expérimentale séparée des quantités d'eau charriées par les ions d'un sel, en présence de gélatine. Il est apparu que la gélatine s'hydrate également; elle réduit donc l'hydratation des ions. Dans le présent travail, on montre que l'urée, le glucose, le saccharose réduisent aussi l'hydratation des ions.

Les faits expérimentaux exposés et discutés dans des publications antérieures nous ont amené à rejeter l'hypothèse classique de Helmholz comme base d'interprétation des phénomènes d'électro-osmose dans les gels de gélatine. Les faits conduisent, au contraire, à attribuer le rôle essentiel à l'hydratation des ions dont l'action spécifique, très inégale suivant qu'on s'adresse par exemple à K, Na, Li, se conserve jusqu'à des dilutions très élevées : pour des gels additionnés de quantités équivalentes des trois ions alcalins K, Na, Li, sous forme de chlorure ou d'hydroxydes, tout se passe comme si la charge du gel n'intervenait aucunement dans le phénomèn e et comme si les ions charriaient une quantité d'eau en rapport direct avec leur coefficient d'hydratation.

Aux fortes concentrations en gélatine, les quantités d'eau déplacées par chaque ion sont de l'ordre des coefficients d'hydratation ordinairement admis. Au fur et à mesure que la concentration du gel diminue les quantités d'eau charriées par les ions K, Na, L augmentent asymptotiquement et gardent entr elles un écart considérable. Dans un gel à 1,7 pour 100, le nombre de molécules charriées par l'ion K est de 1400, par l'ion Na de 1800, par l'ion Li de 2500.

Les courbes d'entraînement d'eau en fonction de la concentration du gel ont une allure hyperbolique et sont parfaitement continues. On peut donc consi dérer que toute augmentation de concentration de la gélatine dans un gel a pour effet de diminuer la quantité d'eau entraînée par les ions, ce qui semble indiquer que même pour les plus faibles concentrations en gélatine, la totalité de l'eau est liée, soit à la gélatine, soit aux ions, ce qui est conforme aux conceptions de Eggert et Reitstotter, qui, par l'étude de la chaleur d'hydratation de la gélatine sont arrivés à la conclusion que toute l'eau est liée dans les gels de gélatine. On peut se demander si cette propriété de retenir l'eau est générale et s'applique à toute substance dissoute y compris les non-électrolytes.

Nous nous proposons de montrer qu'un nonélectrolyte comme l'urée, introduit dans un gel à concentrations croissantes, réduit dans des proportions considérables la quantité d'eau transportée par les ions, autrement dit, que les molécules d'urée s'approprient, elles aussi, une partie de l'eau du gel, diminuant ainsi à la fois la part de la gélatine et celle des ions.

La méthode pondérale utilisée pour déterminer la quantité d'eau entraînée par les ions a été décrite précédemment (1).

Quatre gels de 20 cm<sup>3</sup> contenant chacun 0,16 millimol de lithine sont soumis à l'électrolyse; la concentration en gélatine est pour chacun d'eux

(1) C. R. Soc. Biol., t. CXXX, 1939, p. 62; Électrolyse et électroosmose dans la gélatine (Thèse, Paris, 1939).

5,70 g pour 100. Il s'agit de gélatine désionisée par la méthode d'électrolyse (²). Le premier gel ne contient pas d'urée, le deuxième en contient 2 g pour 100, le troisième 4 g pour 100, le quatrième 8 g pour 100.

Les expériences ont été conduites avec un soin extrême pour éviter en particulier les déperditions d'eau au moment où le gel est coulé et au moment de la récolte des différentes plages après électrolyse.

On trouvera ci-dessous, les quantités d'eau transportées à la cathode dans deux séries d'expériences I et II; la moyenne de ces quantités, enfin le nombre de molécules d'eau entraînées par ion Li qu'on en déduit par calcul.

TABLEAU I.

Urée dans le gel (pour 100)	0 g.	2 g.	4 g.	8 g.
Eau transportée (en g). { I   II	1,83	1,29	0,92	0,59
Moyenne (en g)	1,82	1,32 $1,305$		
Nombre de molécules H <sup>2</sup> O par ion Li	630	452	311	208

Il est impossible d'invoquer pour expliquer ces résultats une variation de pH: celui-ci n'est guère modifié par addition d'urée. Il ne s'agit pas non plus d'une augmentation de rigidité du gel qui se gélifie ou entraîne plus difficilement lorsqu'il contient davantage d'urée. Enfin, on a vérifié dans une expérience de contrôle que l'urée en gel isoélectrique désionisé en l'absence d'électrolyte, ne détermine aucun transport appréciable d'eau: pour les trois gels à 2, 4, 8 pour 100, la quantité d'eau trouvée en excédent ou en défaut à la cathode ou à l'anode n'excède en aucun cas 4 cg, ce qui constitue la limite de précision de la méthode.

Ces expériences paraissent donc autoriser la conclusion suivante : dans un gel contenant, outre la gélatine, de l'urée et des électrolytes, l'eau est liée aux trois espèces en présence qui se la partagent suivant leur affinité respective.

Nous nous proposons maintenant de déterminer comment s'établit la répartition de l'eau entre les trois espèces, urée, gélatine, lithium.

Partant des expériences qui viennent d'être rapportées, cherchons à déterminer la quantité de gélatine qu'il faudrait ajouter au gel initial à 5,70 g pour 100 en remplacement d'une quantité donnée d'urée, 4 g pour 100 par exemple, pour aboutir au même transport d'eau par chaque ion Li.

A cet effet, nous avons électrolysé 4 gels de 20 cm<sup>3</sup> contenant, les trois premiers, respectivement 4,4, 6,57, 9,33 pour 100 de gélatine, le quatrième 4,4 pour 100 de gélatine et 2 g pour 100 d'urée;

(2) G. R. Soc. Biol., t. CXXIX, 1938, p. 964; C. R. Soc. Biol., t. CXXVI, 1937, p. 35.

dans chacun, on avait introduit comme dans les expériences précédentes, 0,16 millimol de LiOH.

Voici les résultats :

TABLEAU II.

Gélatine (pour 100)	4,4.	6,57.	9,33.	4,4 + 2 urée.
Molécules H <sup>2</sup> O entraînées par ion Li	868	535	290	590

Portons les trois premiers résultats sur un graphique en fonction de la concentration en gélatine. Un quatrième point nous est fourni par une expérience du Tableau I (630 mol H<sup>2</sup>O pour un gel à 5,70 g pour 100 sans urée), ce point s'inscrit effectivement sur la courbe actuelle ce qui vérifie la bonne concordance des deux séries.

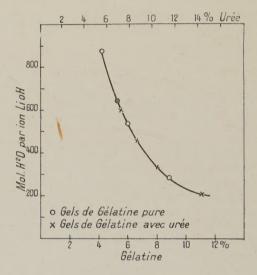


Fig. 1.

A partir de ce dernier point, pour réduire à 311 le nombre de molécules d'eau entraînées par chaque ion Li, il faut ajouter 4 g pour 100 d'urée, or le graphique nous montre que la même réduction du nombre de molécules entraînées par le même nombre d'ions Li à la même concentration est obtenue dans un gel à 8,97 g pour 100, autrement dit par addition au gel primitif de 8,97-5,70, 3,27 g pour 100 de gélatine.

Dans cette expérience, au point de vue du transport d'eau, 3,27 g de gélatine se montrent donc équivalents à 4 g d'urée, soit environ 0,82 g de gélatine à 1 g d'urée.

Si l'on suppose que cette équivalence reste valable lorsqu'on remplace dans les gels additionnés d'urée toute la gélatine par de l'urée, on peut établir une courbe des molécules de H<sup>2</sup>O entraînées par

o,16 millimol de Li, en fonction de la concentration en urée, on obtient les chiffres et le graphique ci-dessus (fiq. 1).

Ces 8 points dont deux couples seulement ont été mis par construction en concordance se placent sur une même courbe qui représente donc indifféremment, moyennant l'utilisation de deux échelles d'ordonnées différentes pour l'urée ou pour la gélatine, le nombre de molécules d'eau entraînées par chaque ion Li, soit dans un gel de gélatine pure, soit dans un gel contenant gélatine et urée, soit par extrapolation, dans une solution pure d'urée.

TABLBAU III.

Gélatine et urée (pour 100)	4,4 gélatine.	1	4,4 g. + 2 urée.	6,57 gélatine.		5,7 g. + 4 urée.	11,4 gélatine.	5,7 g. ÷ 8 urée.
Concentration équivalente en urée		6,95 630	7,37 590	8,02 535	8,95 452	10,95 311	290	14,95

Le graphique de la figure 1 nous permet donc de connaître la répartition de l'eau entre gélatine, urée et ions Li dans un gel contenant o,8 millimol de Li pour 100 et une proportion quelconque G pour 100 de gélatine et u pour 100 d'urée : on exprime la concentration de la gélatine en urée, soit U; d'où la concentration équivalente totale en urée U + u, on repère sur la courbe le nombre de molécules d'eau correspondantes entraînées par chaque ion Li, d'où l'on déduit la quantité d'eau entraînée par 0,8 millimol de Li. Le reste de l'eau se partage entre l'urée et la gélatine suivant la proportion  $\frac{u}{V+u}$ et  $\frac{U}{V+u}$ . On trouve, par exemple, pour un gel contenant 4 pour 100 de gélatine, 4 pour 100 d'urée, 0,8 millimol de Li pour 100 et 92 pour 100 d'eau que 6,66 g d'eau sont liés à la lithine, 38,4 g à l'urée et 47 g à la gélatine.

Ce que nous venons de démontrer pour l'urée est également valable pour le saccharose et pour le glucose, ainsi que nous nous proposons de le montrer.

La même méthode a été utilisée; cependant, la précision des résultats s'est montrée beaucoup inférieure à celle que nous avions obtenue pour l'urée, à cause de l'instabilité des hydrates de carbone qui, au cours de la dessiccation, caramélisent de manière très irrégulière, suivant la teneur en gélatine et suivant la réaction acide ou alcaline, en sorte qu'il est extrêmement difficile d'obtenir un résidu constant. Il nous a paru, à la suite de multiples essais, qu'en milieu acide et en desséchant à une température inférieure à 50° les résultats étaient moins irréguliers; c'est avec une technique ainsi modifiée qu'ont été obtenus les résultats qui suivent. Le Tableau IV donne la quantité d'eau entraînée par les ions Cl dans quatre gels de même teneur en gélatine contenant 0,8 millimol de HCl et respectivement 0, 2, 4, 8 g de glucose pour 100.

La même expérience répétée pour le saccharose a donné les résultats du Tableau V.

Comme on le constate, la précision des résultats est

beaucoup moins bonne que dans le cas de l'urée, néanmoins elle permet d'établir de façon suffisamment précise la diminution du transport d'eau avec l'augmentation des concentrations en cristalloïde. Ces résultats sont représentés par les courbes I et II de la figure 2, en portant en abscisses les concentrations en sucres et en ordonnée, le nombre des molécules de H<sup>2</sup>O transportées par chaque ion Cl.

TABLEAU IV.

Ge	els. {	Gélatine (pou Glucose (pou	r 100) r 100)	6,37.	6,37.	6,37.	6,37. 8.
Expérie	ence	sportée à l'ar I		1,31	1,07	0,59	0,39
Moyeni	ie.	H <sup>2</sup> O transpor		1,285			

Dans une série d'expériences, nous avons électrolysé des gels de différentes concentrations en gélatine contenant la même quantité de HCl et traités par la même méthode. Nous avons porté sur le graphique précédent les résultats qu'on trouvera ci-après en utilisant la même échelle d'ordonnées.

TABLEAU V.

Gels. { Gélatine (pour 100) Saccharose (pour 100)	8,50. 0.	8,50. 2.	8,50.	8,50. 8.
Eau transportée à l'anode (g):		1		
Expérience I				
» II	0,75			
Moyenne	0,79	0,61	0,42	0,28
chaque ion Cl	274	212	146	97

La comparaison des trois graphiques permet aisément d'établir une équivalence entre les concentrations de gélatine, de glucose et de saccharose. D'après

les trois courbes le transport de 120 mol de H<sup>2</sup>O par chaque ion Cl correspond à un gel à 15 pour 100 de gélatine pure ou à 6,37 g de gélatine + 7,7 g de glucose pour 100 ou à 8,5 g de gélatine + 5,7 g de saccharose pour 100, d'où l'on déduit que, d'une part, 7,7 g de glucose équivalent à 8,63 g de gélatine, soit, 0,890 g de glucose à 1 g de gélatine, et, d'autre part,

5,7 g de saccharose équivalent à 6,5 g de gélatine, soit 0,875 g de saccharose à 1 g de gélatine.

TABLEAU VI.

Gels : taux en gél	atine (pour	100)	6,37.	8,51.	8,95.	13,30.	19,70.
Nombre de me transportées p				274	260	148	62

Ainsi, glucose et saccharose sont, à poids égal, à peu près équivalents entre eux. Si nous reprenons les résultats obtenus pour l'urée, nous constatons qu'au point de vue de l'avidité pour l'eau, 1 g de gélatine, 1,22 g d'urée, 0,88 g de saccharose ou de glucose sont sensiblement équivalents.

On peut, comme dans le cas de l'urée, figurer sur un même graphique les résultats du transport d'eau en gels de gélatine additionnée ou non d'urée, de saccharose ou de glucose, en tenant compte de l'équivalence qui vient d'être rappelée, la coïncidence qu'on constate entre les courbes du saccharose et du glucose et celle de la gélatine ou de l'urée est moins intéressante à cause du défaut de précision de ces essais.

Comme on pouvait s'y attendre et malgré le nombre restreint de ces expériences, on peut affirmer que le phénomène en cause obéit à des lois nettement distinctes du groupe des phénomènes osmotiques, qui sont tous caractérisés par l'intervention des concentrations moléculaires, ce qui traduit le fait que les unités diffusantes sont des molécules ou, éventuellement, des ions, possédant indistinctement, à température égale, la même énergie cinétique moyenne. Nous espérons pouvoir présenter une explication de ces phénomènes.

Manuscrit reçu le 2 juin 1942.

#### ERRATUM

Article de M. Foix, Sur les ondes sphériques transversales solides polarisées rectilignement (N° 8, oct.-nov.-déc. 1940):

Page 316, ligne 12, au lieu de : le principe devient aussitôt évident quel que soit l'ordre de grandeur de  $\frac{\lambda}{2}$ , lire : le principe devient aussitôt évident, pourvu

que la diffraction soit rapprochée des limites de l'ombre géométrique de l'écran, quel que soit...

La même restriction est à faire au sommaire et à la conclusion.

Ajouler aussi en remarque : Cette démonstration du principe d'Huygens ne peut être déduite de celle de Kirchhoff, le plan n'étant pas une surface fermée.